

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-204363

(43)Date of publication of application : 25.07.2000

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 11-002566

(71)Applicant : TAIHO IND CO LTD
NAKAYA TADAO

(22)Date of filing : 08.01.1999

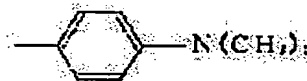
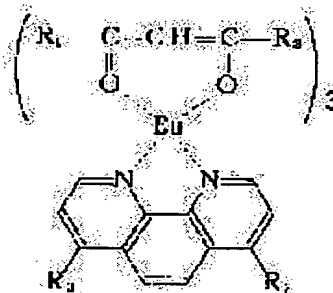
(72)Inventor : NAKAYA TADAO
YAMAUCHI TAKAO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject material of a specific europium derivative, capable of manifesting deep red emission at a low voltage, having long life, and capable of emitting red light.

SOLUTION: This organic electroluminescent material is a europium derivative of formula I (R1 and R2 are each an alkyl or allyl compound with the proviso that at least one thereof has conjugated double bond; R3 is phenyl, methyl or methoxy). Preferably, the allyl compound is benzene, its derivative, an aromatic compound having one or more benzene rings, its derivative, a heterocyclic compound such as furan and thiofuran, its derivative, a conjugated compound or its derivative. The aromatic compound or its derivative is preferably the one having the structure of formula II.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-204363
(P2000-204363A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0 3 K 0 0 7
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-2566

(22) 出願日 平成11年1月8日 (1999.1.8)

(71) 出願人 000108546

タイホー工業株式会社
東京都港区高輪2丁目21番44号

(71) 出願人 593104615

仲矢 忠雄
大阪府茨木市北春日丘4丁目2-29

(72) 発明者 仲矢 忠雄

大阪府茨木市北春日丘4丁目2-29

(72) 発明者 山内 隆夫

東京都港区高輪二丁目21番44号 タイホー
工業株式会社内

(74) 代理人 100061642

弁理士 福田 武通 (外2名)

最終頁に続く

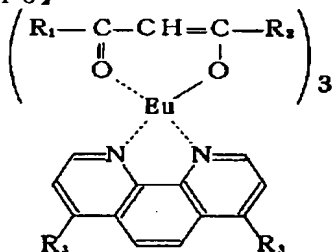
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 有機エレクトロルミネッセンス素子において真赤な発光を呈する有機エレクトロルミネッセンス材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提案する。

【解決手段】 真赤な発光を呈する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料として

【化16】



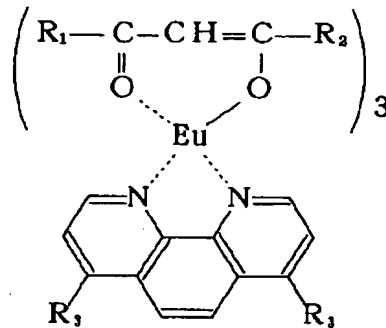
(ここで R_1 及び R_2 はアルキル及び/又はアリル化合物を示し、少なくとも片方が共役二重結合を含有する。
 R_3 はフェニル基、メチル基、メトキシ基を示す。)

で示されるユーロピウム誘導体を見出した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

【化1】



(ここでR₁及びR₂はアルキル及び／又はアリル化合物を示し、少なくとも片方が共役二重結合を含有する。
R₃はフェニル基、メチル基、メトキシ基を示す。)

で示されるユーロピウム誘導体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス材料。

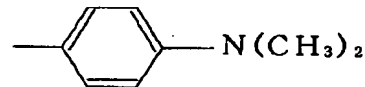
【請求項2】 アリル化合物がベンゼン及びその誘導体、1つ以上のベンゼン環を有する芳香族化合物及びその誘導体、複素環式化合物及びその誘導体、共役系化合物及びその誘導体より選ばれた化合物の1種以上である事を特徴とする請求項1に記載された有機エレクトロルミネッセンス材料。

【請求項3】 複素環式化合物及びその誘導体がフラン、チオフランの1種以上である事を特徴とする請求項

2に記載された有機エレクトロルミネッセンス材料。

【請求項4】 芳香族化合物及びその誘導体が

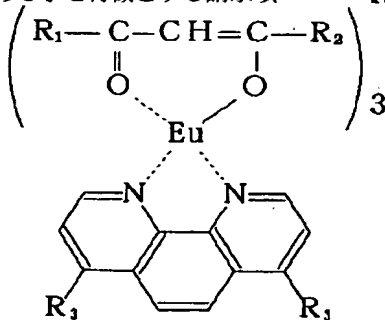
【化2】



で示される構造を有するものである事を特徴とする請求項2に記載された有機エレクトロルミネッセンス材料。

【請求項5】 一般式

【化3】



(ここでR₁及びR₂はアルキル及び／又はアリル化合物を示し、少なくとも片方が共役二重結合を含有する。
R₃はフェニル基、メチル基、メトキシ基を示す。)

で示されるユーロピウム誘導体を発光層に用いた事を特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス(EL)材料及びそれを用いた有機EL素子に関し、特に赤色発光を呈する新規材料及びそれを用いた有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機化合物の高い蛍光効率に着目し、有

機化合物をEL素子として利用する研究は古くから知られており、種々の有機化合物を利用した有機EL素子が、文献、特許等に発表、提案されている。本発明者も特願平10-61705号においてアセチルアセトン系金属錯体を発光層に用いた有機EL素子や特願平10-63370号及び特願平10-260328号においてカルバゾール誘導体をホール輸送層に用いた有機EL素子等を提案している。

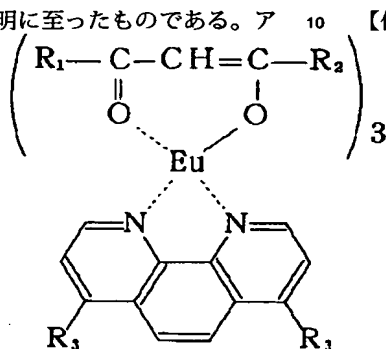
【0003】

【発明が解決しようとする課題】前述のように従来より

発光材料である種々の有機化合物が提案され、その分子構造の検討により、青、緑、橙、黄色等の各種の発光色の素子が提供され、赤色についても黄色がかった赤等は得られていた。しかしながら、実際のところ所謂真赤な発光は得られておらず、700nm付近の発光波長を有する素子の実現が望まれているのが現状である。

【0004】

【課題を解決するために手段】このような目的を達成するために本発明者等は前述のアセチルアセトン系金属錯体の研究を進めた結果、本発明に至ったものである。ア



(ここでR₁及びR₂はアルキル及び／又はアリル化合物を示し、少なくとも片方が共役二重結合を含有する。R₃はフェニル基、メチル基、メトキシ基を示す。)

であるβ-ジケトン誘導体及びフェナントロリン誘導体の2種の配位子を含むユーロピウム(Eu)錯体がいわゆる真赤な発光を呈することを見いだした。したがって、本発明は上記Eu錯体である有機EL材料、及び上記Eu錯体を発光層に用いた有機EL素子を提案するものである。なお、従来よりEu錯体は赤色発光材料とし

セチルアセトンに代表される1,3-ジケトン(β-ジケトン)系化合物は極めて安定なキレートを作ることはよく知られており、例えばアセチルアセトンはNa, K, Ti, Au, Al, Mn, Cs等の非常に多くの金属と錯体を形成する。この時、β-ジケトンのリガンドに特定の構造の原子団を導入する事により、蛍光を発する誘導体があり、これらを有機EL素子に利用することは特願平10-61705号に記述した通りである。本発明者らはさらに研究を進めた結果、

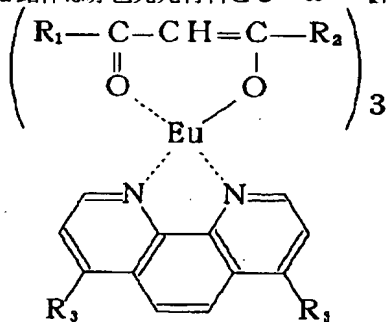
【化4】

て注目され、前述のように橙色に近い赤などは得られていたが、真赤な発光は得られていなかった。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明に係る有機EL材料は前述のように

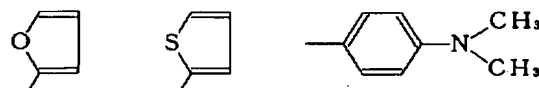
【化5】



(ここでR₁及びR₂はアルキル及び／又はアリル化合物を示し、少なくとも片方が共役二重結合を含有する。R₃はフェニル基、メチル基、メトキシ基を示す。)

であるβ-ジケトン誘導体及びフェナントロリン誘導体の2種の配位子を含有するEu錯体であり、特にR₁, R₂が

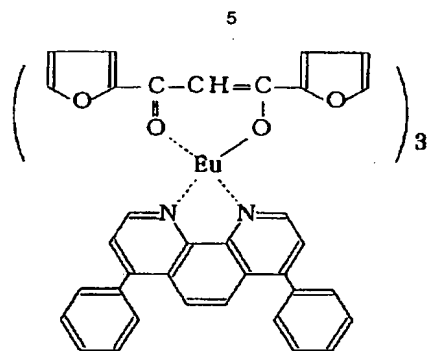
【化6】



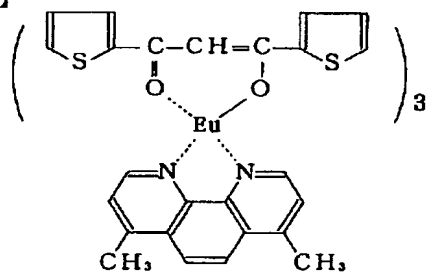
の場合に真赤な発光を呈する。

【0006】本発明に使用されるEu錯体としては、

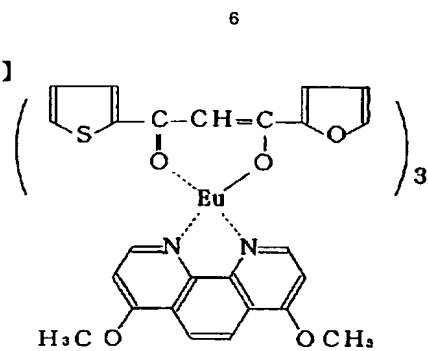
【化7】



【化8】

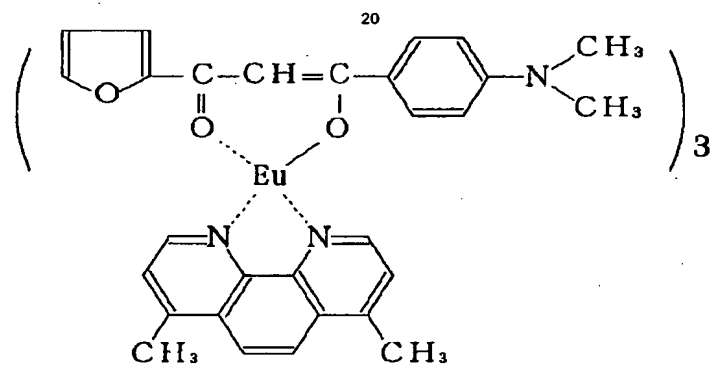


【化9】

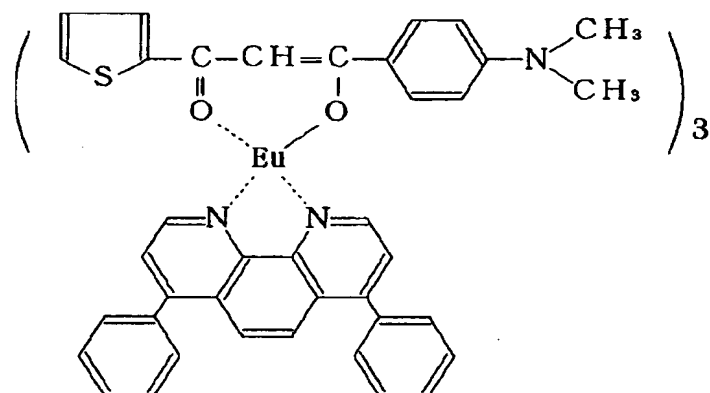


10

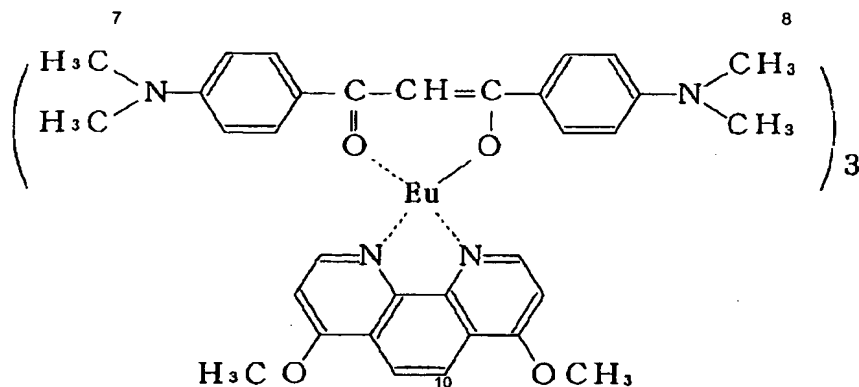
【化10】



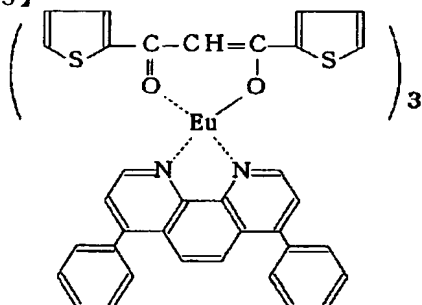
【化11】



【化12】



【化13】



等を例示することができるが、特にこれらに限定するものではない。

【0007】ここで有機EL素子について記すると、一般に有機物をを用いたEL素子は、その最も簡単な構造としては発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極から正孔が注入され、さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。従来より有機蛍光色素を発光層とし、有機電荷輸送化合物と積層した二層構造を有する素子や、高分子を発光材料とした素子等各種のEL素子が報告されている。今日知られている有機EL素子の一般的な構造として比較的簡単なものを記載すると図1の様になり、陰極、発光層、有機正孔輸送層、陽極、基板の層状構造となっており、又他の例としては電子輸送層を加え陰極、電子輸送層、発光層、有機正孔輸送層、陽極、基板の層状構造となっている例も見られる。

【0008】一般に陰極にはアルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、インジウム(In)、銀(Ag)、などの単体金属、あるいはAl-Mg、Ag-Mg、Al-Liなどこれらの金属の合金で、仕事関数の小さな材料が用いられる。

【0009】発光層には、蛍光を発する物質が用いられ、例えば従来はアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、クマリン誘導体等各種化合物が用

いられ、具体的に言うならば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム等が使用されていた。

【0010】有機正孔輸送層としてはN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル4, 4'-ジアミン(TPD)、銅フタロシアニン、4, 4'-4'-トリス-[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)などを例示する事が出来る。

【0011】電子輸送層としてはフルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、[2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール]等があげられる。

【0012】陽極には、インジウム錫酸化物(ITO)、錫酸化物など仕事関数の大きい透明導電性材料が使用される。

【0013】基板には熱的、機械的強度を有し、透明であれば良く、例えばガラス基板、ポリエチレン板、ポリプロピレン板等の透明性の高い樹脂等が使用出来る。これらの各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、スピンコーティング等の適宜な方法を適用する事が出来る。

【0014】各層の膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の輝度を得るためには高電圧が必要となり、効率が低下する。さらに高電圧により劣化が進み、寿命が短くなる不利益が生じる。一方、膜厚が薄すぎるとピンホール等の発生により電界を加えても十分な発光が得られない事もある。本発明に於ける各層の膜厚は10nm~1000nm程度が望ましい。

【0015】本発明はこれらの内、特に真赤な発光に使用できる新規な発光体を提供する事に特徴があり、その他の陰極、有機正孔輸送層、電子輸送層、陽極、基板には公知の材料を使用できる。本発明のEu誘導体を組み込んだ有機EL素子は1~2Vの低電圧で十分な発光を呈し、50000時間位まで寿命を延長できる。

【0016】

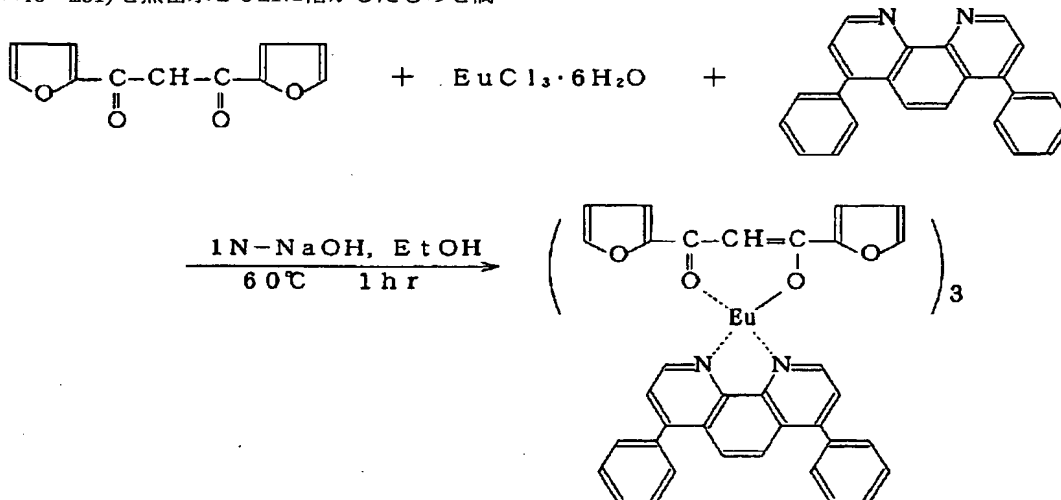
【実施例】1. 有機EL材料の合成

メカニカルスターラー、塩化カルシウム管、滴下ロート

及び冷却管を取り付けた100mlの四つ口フラスコに、1,3Di(2-thiofurane)-1,3-Propanedione(=DTP) 1.67 g (8.19×10^{-3} mol)と4,7-Diphenyl 1,10-phenanthroline(=Diphen) 0.91 g (2.73×10^{-3} mol)、溶媒として99.5%のエタノール20mlを入れ、その中に1N-NaOH 2mlを加えてpH8~9の弱塩基にした。これに塩化ユーロピウム6水和物($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.0 g (2.73×10^{-3} mol)を蒸留水20mlに溶かしたものを滴

下ロートに入れ滴下し、60℃、1時間攪拌した。すると大量の結晶が析出した。その結晶をヌッチェでろ過し、蒸留水、エタノールで未反応のDTP、Diphenを除去した。そして、反応物をヘキサンで再沈殿し、黄色の目的生成物 $\text{Eu}(\text{DTP})_3(\text{Diphen})$ 錯体を得た。反応式は下記に示す。

【化14】



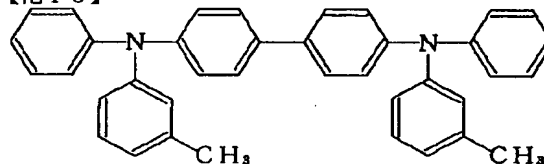
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 図2参照

【0017】 2. EL素子の作製

真空蒸着法でITO(陽極)/TPD(600Å)/本発明の錯体(600Å)/陰極(A1-Li2000Å)の順にEL素子を作製した。そのときの素子の構成は明細書の記載と同様である尚、TPDとは下に示す化合物の略名であり、その構造式は下記に示す。

(N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)1,1-biphenyl-4,4'-diamine)

【化15】



【0018】 3. EL素子の測定結果

【表1】

	電圧・電流密度 (V, mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	発光色	ピーク波長 (nm)	X 色 度 Y
R ₁ =フラン R ₂ =フラン R ₃ =フェニル	(6900)	180	真赤	621	0.63 0.35
R ₁ =チオフラン R ₂ =ジフェニルアミノフェニル R ₃ =メトキシ	(7000)	800	真赤	621	0.63 0.35
R ₁ =チオフラン R ₂ =チオフラン R ₃ =フェニル	(7000)	1000	真赤	621	0.63 0.35

【0019】

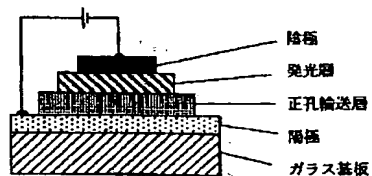
【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、本発明者らが見出した新規なユーロピウム誘導体を発光層に用いることにより、低電圧で真赤な発光を呈し、しかも寿命が長い有機EL素子とすることができる。

【図面の簡単な説明】

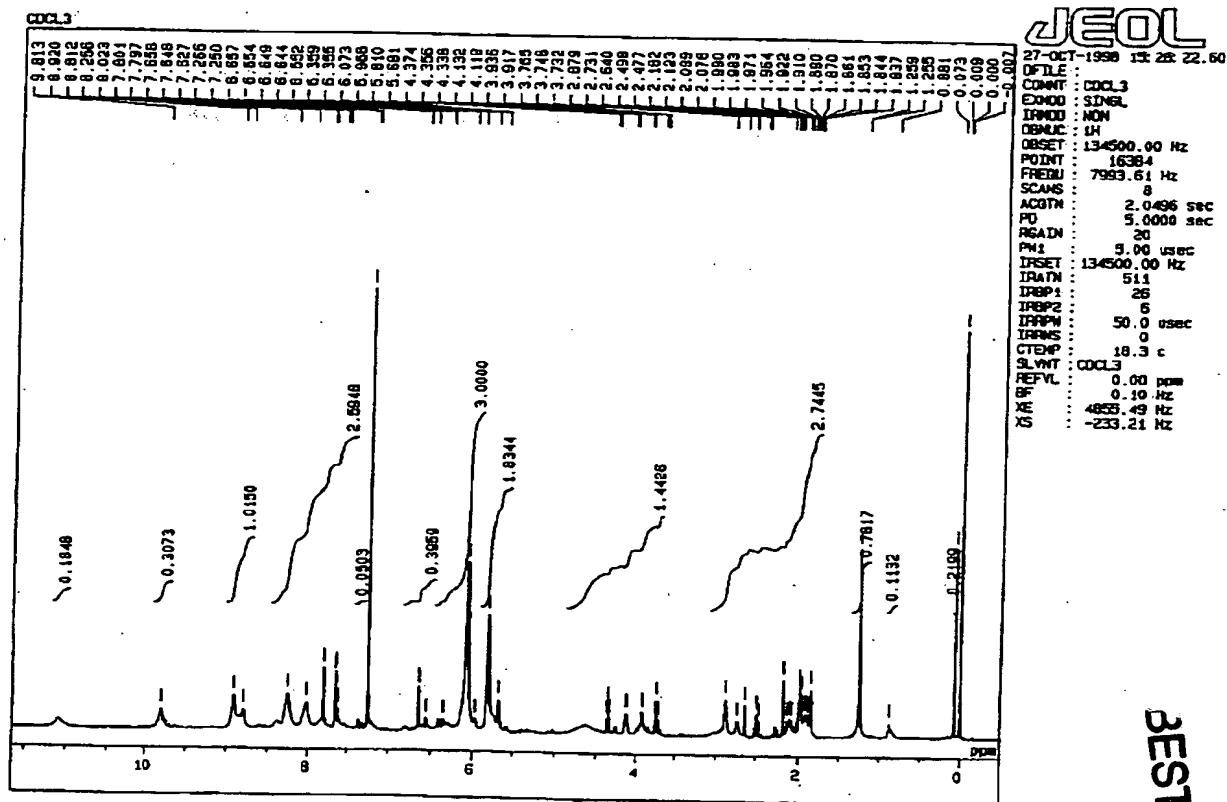
【図1】有機EL素子の一般的構造を模式的に示す断面図である。

【図2】実施例にて合成された $\text{Eu}(\text{DTP})_3(\text{Diphen})$ 錯体の $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) チャートである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB04 AB06 AB11 CA01 CB01
 DA01 DB03 EB00

BEST AVAILABLE COPY